

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/056695 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09B 67/22**

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus usw.**; Clariant Service GmbH, Patente, Marken, Lizzenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013946

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 58 209.6 12. Dezember 2003 (12.12.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **GRIMM, Felix, W.** [DE/DE]; Schillerstrasse 6, 65719 Hofheim (DE). **SCHÜLLER, Jörg** [DE/DE]; Von-Heinsberg-Strasse 16, 50321 Brühl (DE). **NIERADZIK, Wojciech** [DE/DE]; Amandusstrasse 54, 52391 Müddersheim (DE). **SIN-DERMANN, Werner** [DE/DE]; Heinrich-Imig-Strasse 26, 50354 Hürth (DE). **WEBER, Joachim** [DE/DE]; Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am Main (DE). **JUNG, Rüdiger** [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 11, 65779 Kelkheim (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

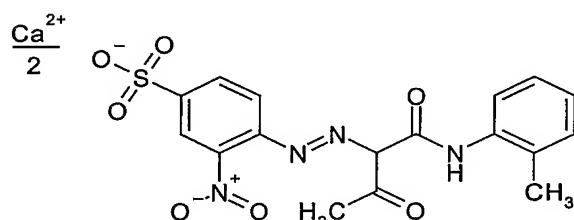
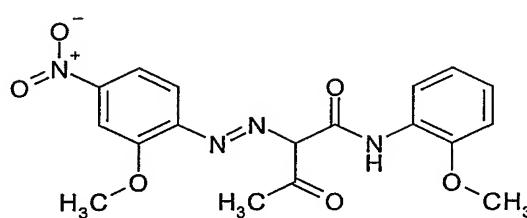
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MONOAZO PIGMENT PREPARATIONS BASED ON CI PIGMENT YELLOW 74

(54) Bezeichnung: MONOAZOPIGMENTZUBEREITUNGEN AUF BASIS VON C.I. PIGMENT YELLOW 74



(57) Abstract: The invention relates to a pigment preparation containing CI pigment yellow 74 according to formula (I) as a basic pigment and CI pigment yellow 62 according to formula (II) as a pigment dispersing agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 gemäß Formel (I) als Basispigment und C.I. Pigment Yellow 62 gemäß Formel (II) als Pigmentdispersator (I) (II).

WO 2005/056695 A1

Beschreibung

Monoazopigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Monoazopigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74, sowie deren Herstellung und Verwendung zum Färben von hochmolekularen Materialien.

10 Die US-A-3 759 733 offenbart Pigmentzubereitungen aus dem Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem wasserlöslichen Farbstoff.

15 Die JP-45-11026 offenbart ebenfalls Pigmentzubereitungen aus dem Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem wasserlöslichen Farbstoff.

Die EP-A-1 316 588 offenbart spezielle Pigmentzubereitungen mit carbonamid- oder sulfonamidsubstituierten Derivaten.

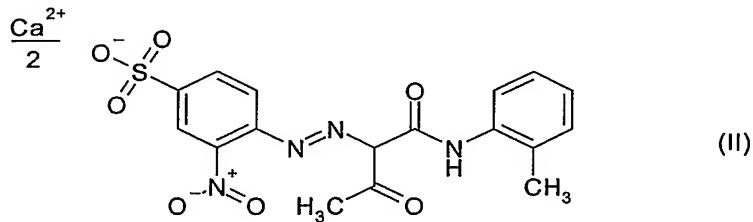
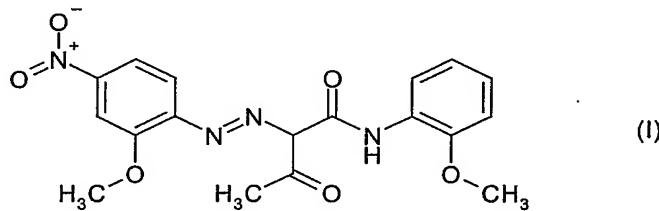
20 Bei der Verwendung von Pigmentzubereitungen zum Färben von hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe Farbstärken, hohe Buntheit (Chroma) und gute Licht- und Wettgerechtigkeit. Beim Einsatz in Drucksystemen sind niedrige Viskositäten der Druckfarben gefordert, 25 beim Einsatz in Lacksystemen einwandfreie Überlackierechtheiten, niedrige Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (millbase) und der fertigen Lacke und insbesondere im Falle von Metalliclackierungen hohe Transparenz und brillante Farbtöne. Im Falle der Kunststoffeinfärbung wird gute Dispergierbarkeit verlangt, was z.B. in hohen Farbstärken zum Ausdruck kommt. Außerdem ist eine 30 möglichst universelle Einsetzbarkeit in verschiedenen Systemen, beispielsweise in wässrigen und lösemittelhaltigen Systemen erwünscht.

Die bekannten Monoazopigmentzubereitungen auf Basis C.I. Pigment Yellow 74 genügen nicht allen heutigen Anforderungen. Daher bestand die Aufgabe, gelbe Pigmentzubereitungen mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

- 5 Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch nachstehend definierte Pigmentzubereitung gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 gemäß Formel (I) als Basispigment und C.I. Pigment

- 10 Yellow 62 gemäß Formel (II) als Pigmentdispergator.



15

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 99 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 74,

- 20 b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 62,

- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln, wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

Als Hilfsmittel kommen beispielsweise Tenside, Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Antistatika, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber,

5 Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon in Betracht.

Nuancierkomponenten werden üblicher Weise in Mengen bis zu 10 Gew.-% und Hilfsmittel in Mengen bis zu 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäß eingesetzten C.I. Pigment Yellow 74 eingesetzt. Es können jedoch in Ausnahmefällen auch höhere Mengen vorkommen.

10

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise indem man das Basispigment und den Pigmentdispergator nach getrennter Synthese, und gegebenenfalls das oder die Hilfsmittel miteinander mischt, oder indem der Pigmentdispergator und das

15 Basispigment gemeinsam synthetisiert werden.

C.I. Pigment Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 62 sind bekannte Verbindungen, die sich nach bekannten Verfahren durch Azokupplung herstellen lassen, wobei ein entsprechendes Amin diazotiert wird und mit dem entsprechenden

20 Acetoacetanilid als Kuppler gekuppelt wird. Im Falle des C.I. Pigment Yellow 62 wird gewöhnlicherweise die freie Säure, das ist das C.I. Pigment Yellow 62:1, bzw. ein leichter lösliches Salz des Pigmentdispergators durch Azokupplung hergestellt und anschließend mit einem Calciumsalz oder -hydroxid verlackt. Da die Verlackung nicht immer vollständig verläuft, können auch noch geringe Anteile an
25 freier Sulfosäure (C.I. Pigment Yellow 62:1) oder eines ihrer leicht löslichen Salze, wie beispielsweise das Natrium- oder Kaliumsalz, in der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung enthalten sein.

Die Zugabe des Pigmentdispergators zum Basispigment kann an einer beliebigen

30 Stelle im Herstellungsverfahren des Basispigments und in verschiedenen Formen erfolgen, beispielsweise kann der Pigmentdispergator als Suspension oder als wässrig-feuchter Presskuchen zur Suspension des Basispigments zugegeben, die wässrig-feuchten Presskuchen des Basispigments und des Pigmentdispergators

können in entsprechenden Apparaten vermischt werden, oder sie werden trocken miteinander vermischt, beispielsweise in Form von Granulaten oder Pulvern. Eine Zugabe des Pigmentdispergators vor der Isolation des Basispigments kann beispielsweise auch vor oder nach einer thermischen Behandlung der Suspension des Basispigments geschehen.

5 Im Falle der gemeinsamen Synthese können die Azokupplungen prinzipiell diskontinuierlich direkt oder indirekt geschehen, d.h. durch Zugabe des Diazoniumsalzes zum Kuppler oder umgekehrt, es kann auch eine kontinuierliche
10 Verfahrensweise gewählt werden durch Einsatz einer Mischdüse, eines Mikroreaktors oder eines Mikrojetreaktors und gleichzeitigem, kontinuierlichem Einspeisen des Diazoniumsalzes und der Kupplungskomponente.

15 Sowohl das Diazoniumsalz als auch die Kupplungskomponente können gelöst oder als Suspension eingesetzt werden, im Falle der indirekten Kupplung ist auch der Einsatz der Kupplungskomponente in fester Form möglich.

20 Die Aminkomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können gemeinsam oder getrennt diazotiert werden. Die Diazoniumsalze können bei direkter Kupplung getrennt oder als Mischung gemeinsam zugegeben oder bei indirekter Kupplung gemeinsam vorgelegt werden. Die Kupplungskomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können bei direkter Kupplung gemeinsam vorliegen oder bei indirekter Kupplung gemeinsam oder getrennt zugegeben werden.

25 Es kann auch zuerst die eine Komponente (Basispigment oder Pigmentdispergator) hergestellt werden und die Azokupplung der zweiten Komponente in Gegenwart der Suspension der ersten Komponente durchgeführt werden.

30 Bevorzugt wird das Basispigment durch direkte Kupplung hergestellt, indem das als Lösung oder Suspension vorliegenden Diazoniumsalz zur frisch gefällten Suspension der Kupplungskomponente zugegeben wird, und der

Pigmentdispergator wird als feuchter Presskuchen oder als trockenes Pulver zur fertigen Kuppelsuspension des Basispigments zugegeben.

Es kann vorteilhaft sein, die Kupplung in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung
5 fördernder Mittel durchzuführen, wie beispielsweise langketige Aminoxide und Phosphinoxide.

Auch Kupplungen in wässrig-organischen oder rein organischen Medium können zur Herstellung der Kupplungsprodukte zum Einsatz kommen.

Die bei der Azokupplung wesentlichen Verfahrensparameter wie beispielsweise
10 Zeit, Temperatur, pH-Wert, Einsatz von Puffern, Lösemitteln oder Tensiden sind aus der Literatur dem Fachmann bekannt.

Zur Erzielung der gewünschten anwendungstechnischen, besonders der coloristischen Eigenschaften kann eine Wärmebehandlung der Kuppelsuspension
15 des Basispigments vor der endgültigen Isolation erforderlich sein, die in Gegenwart oder Abwesenheit des Pigmentdispergators durchgeführt werden kann. Dazu kann auch der isolierte und feuchte Presskuchen des Präpigments wieder in einem flüssigen Medium dispergiert werden. Als flüssige Medien kommen neben der Kuppelbrühe und Wasser auch organische Lösungsmittel oder
20 eine Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel in Betracht, wobei das Wasser und das organische Lösungsmittel weder bei Raumtemperatur noch bei einer anderen Temperatur vollständig miteinander mischbar sein müssen, um eine für die Anwendung spezifische Kristallmodifikation und/oder Kristallform und/oder Korngrößenverteilung zu erzeugen. Bei der Wärmebehandlung können
25 Temperaturen von beispielsweise 50 bis 200°C auftreten. Als organisches Lösemittel kommen in Frage: Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, Glykole, Polyglykole, Ether, Glykolether, Polyethylenglykolmonomethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Ketone, aliphatische Säureamide, Harnstoffderivate, cyclische Carbonsäureamide, Nitrile, aliphatische oder
30 aromatische Amine, gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Heterocyclen, Sulfone und Sulfoxide, sowie Mischungen dieser organischen Lösemittel. Bevorzugte

Lösemittel sind C₁-C₆-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C₃-C₆-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethyleketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C₃-C₅-alkylether,
5 insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, Toluol, Xylool, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen, auf
10 einmal oder in mehreren Portionen. Sie können beispielsweise bereits vor der Kupplung, vor dem Finish oder erst nach dem Finish oder auch durch Mischen in trockenem Zustand zugegeben werden.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive
15 und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, beispielsweise
20 Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Fettsäureamid-polyglykolethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykolethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside;
25 Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; die Salze dieser anionischen Substanzen und Seifen, beispielsweise Alkalosalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin,
30 N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenyldiamin in Betracht. Bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalosalze von Harzsäuren.

Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, Polyoxyalkylenamine, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykolether, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl oder cyclisierte Alkylamine, insbesondere Fettamine, von

- 5 Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindungen oder -harze mit einem Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate oder Chloride, in
10 Betracht.

Als nichtionogene und amphotere Substanzen kommen beispielsweise Fettamincarboxyglycinate, Aminoxide, Fettalkoholpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine,

- 15 Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykolethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykolether in Betracht.

Die Dispergiermittel werden entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten,

- 20 oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate,

- 25 Polyisocyanate, Blockcopomere daraus, Copomere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und

- 30 Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen Substanzen modifiziert sein. Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische Substanzen sein. Derartige Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und

zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse[®], Avecia; Disperbyk[®], Byk-Chemie, Efka[®], Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten

- 5 und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymeren aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von
- 10 Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymeren, Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyester und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische
- 15 Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten Dispergiermittel, Tenside oder Harze können auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn-

- 20 oder Al-Ionen oder durch quaternäre Ammoniumionen.

Mit Füllstoffen bzw. Extendern sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid. Dabei hat sich die Zugabe besonders vor der Pulverisierung der getrockneten Pigmentzubereitung bewährt.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann als vorzugsweise wässriger Presskuchen oder Feuchtgranulat zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es

- 30 sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie

10 Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren Umwandlungsprodukte, oder Kunsthärze, wie Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste

15 und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitrile, Polyamide, Polyester, Polyurethane,

20 Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunsthärze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen

25 Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu

30 pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie

5 Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, 10 wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder

15 elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen 20 mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, 25 verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-

30 Tinten.

Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger („solvent-based“) Basis, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

- Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotropen Verbindung. Gegebenenfalls
- 5 können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrale, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.
- 10 Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierenden Ink-Jet-Tinten noch Bindemittel und weitere Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.
- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und gegebenenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.
- 20 UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis 10 Gew.-% eines Photoinitiators.
- 25 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt.
- 30 Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflöser“), 0 bis 5

Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

5

Die erfindungsgemäßen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, können hergestellt werden, indem die Farbmittelpräparationen in das Mikroemulsionsmedium in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-10 Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

Weiterhin ist die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung auch als Farbmittel für

15 Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw „e-inks“) oder „electronic paper“ („e-paper“) geeignet.

Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als 20 pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. 25 einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüberhinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

Es war überraschend, dass die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung aus

30 P.Y. 74 und P.Y. 62 gegenüber der in der US-3 759 733, Beispiel 14 offenbarten Zubereitung aus P.Y. 74 und P.Y. 168, sowohl beim Einsatz in lösemittelhaltigen Druckfarbensystemen als auch in wässrigen Druckfarbensystemen Vorteile zeigt. Weiterhin war es überraschend, dass die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung

auch in von Druckfarbensystemen völlig verschiedenen Systemen, wie sie Kunststoffsysteme und Lacksysteme darstellen, Vorteile zeigt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften auf dem Kunststoffsektor wurde aus der

- 5 Vielzahl der bekannten Kunststoffe ein high density Polyethylen (HDPE) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Alkohol-Ester-Tiefdrucksystem auf Nitrocellulosebasis (NC) und ein wässriges Flexodrucksystem auf Acrylharzbasis

- 10 (FD) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wasserfreien, lösemittelbasierenden Lacksystemen wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes sowie ein lufttrocknender Lack (LA) auf Basis eines

- 15 langölgigen Alkydharzes ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wässrigen Lacksystemen wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacksysteme ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eignung der Pigmentzubereitungen zur Verwendung bei der

- 20 Herstellung von elektrophotographischen Tonern wurde ihre Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen geprüft. Dazu wurde eine wässrige Weißdispersionsfarbe auf Polyvinylacetatbasis (PVA) gewählt. Die Pigmentzubereitung wird in Form einer wässrigen Dispersion in dieses PVA-System eingerührt. Die wässrige Dispersion besteht aus 17 Gew.-% Pigmentzubereitung, 1,5 Gew.-% anionischem

- 25 Dispergiermittel (z.B. Sulfat oder Sulfonat) und 81,5 Gew.-% Wasser, hergestellt durch Perlmahlung mit keramischen Perlen mit 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Chroma erfolgte nach DIN 5033, DIN 55986 und DIN 53235.

- 30 Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

5 dünnflüssig

4 flüssig

- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

5 Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen.

Die Viskosität der Druckfarben wurde mittels eines Rotationsviskosimeters gemessen.

10 Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüßen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und

15 Prozente jeweils Gewichtsprozente.

Beispiel 1

a) Diazokomponente

20 84 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 210 Teilen Wasser und 132,2 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit 420 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 85,2 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

25 b) Kuppler

In 1345 Teilen Wasser und 104 Teilen Natronlauge 25%ig werden 103,5 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Nach Zugabe von 3,5 Teilen einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 48,1 Teilen Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Dann werden eine Lösung von 20 Teilen eines maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 168 Teilen Wasser und 27,3 Teilen Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

d) Zugabe des Pigmentdispergators und eines Hilfsmittels

5 Es werden 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 und 3,9 Teile hydriertes Talgfettamin, gelöst in 50 Teilen Wasser mit 6,4 Teilen Essigsäure 80 %ig zugegeben. Dann wird 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

10 In den PE-, LA- und PUR Systemen werden farbstarke, transparente Lackierungen mit reinem Farbton erhalten.

Im HDPE-System werden farbstarke Färbungen mit hoher Buntheit (Chroma) erhalten.

In den NC- und FD-Systemen werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem

15 Farbton, hohem Glanz und hoher Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

Im PVA-System werden farbstarke und transparente Färbungen von reinem Farbton erhalten. Dies zeigt die gute Dispergierbarkeit.

20 Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 168 an Stelle der 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 eingesetzt werden.

25 Vorteile von Beispiel 1 gegen Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird gegen das Vergleichsbeispiel 1 in verschiedenen Systemen geprüft.

Prüfsystem	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
HDPE	Farbstärke: 1154 mg/kg für 1/3 Standardfarbtiefe Buntheit: 99,7	Farbstärke: 1686 mg/kg für 1/3 Standardfarbtiefe Buntheit: 93,7
PE	merklich höhere Farbstärke als Vergleichsbeispiel 1	merklich niedrigere Farbstärke als Beispiel 1
NC	Viskosität: 79 mPas	Viskosität: 98 mPas
FD	Viskosität: 106 mPas	Viskosität: 113,5 mPas

Im HDPE-System zeigt Beispiel 1 erhöhte Farbstärke und Chroma, in den

- 5 Drucksystemen erniedrigte Rheologie, im PE-System erhöhte Farbstärke.

Beispiel 2

380 g eines handelsüblichen Pigments P.Y. 74 werden mit 20 g
Pigmentdispergator P.Y. 62 mechanisch gemischt.

- 10 In den FD- und NC-Systemen werden farbstarke Drucke von hoher Reinheit erhalten, die Viskosität der Druckfarben ist niedrig.

Beispiel 3

380 g eines handelsüblichen Pigments P.Y. 74 werden mit 40 g

- 15 Pigmentdispergator P.Y. 62 mechanisch gemischt.

In den FD- und NC-Systemen werden farbstarke Drucke von hoher Reinheit erhalten, die Viskosität der Druckfarben ist niedrig.

Beispiel 4: Synthese P.Y. 62 unverlackt

20

- a) Diazokomponente

109 Teile o-Nitroanilin-p-sulfonsäure werden in 210 ml Wasser und 118 ml Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 4°C abgekühlt und mit 65 ml Natriumnitritlösung 40 %ig diazotiert.

25

b) Kuppler

1345 ml Wasser, 80 ml Natronlauge 25 %ig und 95,5 g Acetessig-o-toluidid werden 1 h gerührt, mit Eis wird auf 10°C abgekühlt, dann wird der Kuppler mit 45 ml Essigsäure 80 %ig gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6,0 gestellt.

5

c) Kupplung

Die Diazosuspension wird unter die Oberfläche der Kuppelgutsuspension zugegeben. Die Kuppelsuspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es wird 30 %iger wässrig-feuchter Presskuchen der unverlackten

10 P.Y. 62 erhalten.

Beispiel 5

a) Diazokomponente

15 42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

b) Kuppler und Pigmentdispergator

20 In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines
25 maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzesters in 84 ml Wasser und 10,5 ml Natronlauge 25%ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt. Es werden 3,2 Teile eines 30 %igen, wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y. 62, hergestellt gemäß Beispiel 4, zugegeben.

30 c) Kupplung

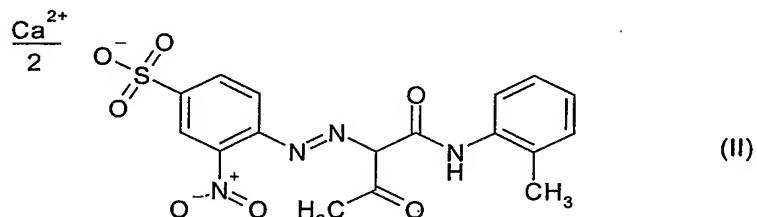
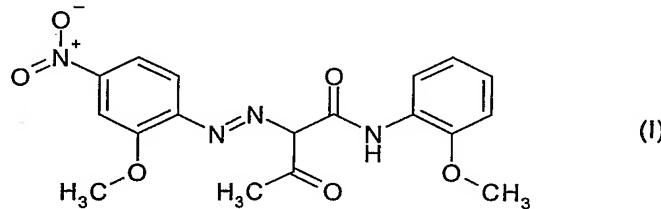
Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

- d) Zugabe eines Hilfsmittels und Verlackung des Pigmentdispergators
Es werden 4,8 Teile Cocosfettamin zugegeben. Dann werden 0,3 Teile
Calciumchlorid, gelöst in 30 Teilen Wasser, zugegeben. Es wird mit Dampf auf
80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der
5 Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im NC-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem
Glanz und Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

Patentansprüche:

- 1) Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 gemäß Formel (I)
 als Basispigment und C.I. Pigment Yellow 62 gemäß Formel (II) als
 5 Pigmentdispergator.



10

- 2) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, enthaltend
 a) 50 bis 99,9 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,
 15 b) 0,1 bis 25 Gew.% C.I. Pigment Yellow 62,
 c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln,
 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

- 20 3) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend
 a) 60 bis 99,5 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,
 b) 0,5 bis 15 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 62,
 c) 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,
 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der
 25 Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

- 4) Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
 - a) 65 bis 99 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,
 - b) 1 bis 10 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 62,
 - c) 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,
wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.
- 5) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Basispigment und den Pigmentdispergator, und gegebenenfalls das oder die Hilfsmittel miteinander mischt.
- 6) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Pigmentdispergator und das Basispigment gemeinsam synthetisiert.
- 7) Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie von Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 25 8) Verwendung nach Anspruch 7 zum Pigmentieren von lösemittelhaltigen und wässrigen Druckfarbensystemen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G, GB ET AL) 18 September 1973 (1973-09-18) cited in the application column 1, line 55 – line 68 column 2, line 1 – line 9 column 3, line 10 – line 26 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -& JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 16 June 1998 (1998-06-16) abstract ----- -/-	1-8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2005

Date of mailing of the international search report

08/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013946

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23 January 2002 (2002-01-23) page 4, line 6 -----	1-8
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18 June 1991 (1991-06-18) claims 1,7,11,14,16; examples 3,4 -----	1-8
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) column 2, line 62 - column 3, line 6 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200060 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-622043 XP002317841 & JP 2000 239594 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 5 September 2000 (2000-09-05) abstract -----	1-8
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4 June 2003 (2003-06-04) cited in the application the whole document -----	1-8
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21 April 1970 (1970-04-21) cited in the application the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP2004/013946	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 3759733	A 18-09-1973	GB BE CA CH DE FR NL	1356254 A 770037 A1 962006 A1 564067 A5 2135468 A1 2101733 A5 7109790 A	12-06-1974 17-01-1972 04-02-1975 15-07-1975 24-02-1972 31-03-1972 18-01-1972
JP 10158555	A 16-06-1998	JP	3055673 B2	26-06-2000
GB 2364322	A 23-01-2002		NONE	
US 5024698	A 18-06-1991	AT CA DE DE DK EP ES FI JP WO	157690 T 2078862 A1 69127540 D1 69127540 T2 524941 T3 0524941 A1 2107455 T3 923865 A 5505412 T 9114744 A1	15-09-1997 23-09-1991 09-10-1997 22-01-1998 14-04-1998 03-02-1993 01-12-1997 28-08-1992 12-08-1993 03-10-1991
US 4457783	A 03-07-1984	CA DE DK EP JP JP JP	1184704 A1 3269679 D1 481382 A , B, 0079303 A2 1728500 C 4012306 B 58084873 A	02-04-1985 10-04-1986 01-05-1983 18-05-1983 19-01-1993 04-03-1992 21-05-1983
JP 2000239594	A 05-09-2000		NONE	
EP 1316588	A 04-06-2003	JP JP CA CN EP US	2003165920 A 2003165919 A 2413341 A1 1429864 A 1316588 A2 2003140819 A1	10-06-2003 10-06-2003 03-06-2003 16-07-2003 04-06-2003 31-07-2003
JP 45011026	B		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013946

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G, GB ET AL) 18. September 1973 (1973-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 – Zeile 68 Spalte 2, Zeile 1 – Zeile 9 Spalte 3, Zeile 10 – Zeile 26 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -& JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 16. Juni 1998 (1998-06-16) Zusammenfassung ----- -/-	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführ)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
18. Februar 2005	08/04/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013946

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Seite 4, Zeile 6 -----	1-8
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18. Juni 1991 (1991-06-18) Ansprüche 1,7,11,14,16; Beispiele 3,4 -----	1-8
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3. Juli 1984 (1984-07-03) Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 6 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200060 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-622043 XP002317841 & JP 2000 239594 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 5. September 2000 (2000-09-05) Zusammenfassung -----	1-8
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4. Juni 2003 (2003-06-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21. April 1970 (1970-04-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013946

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3759733	A	18-09-1973	GB	1356254 A		12-06-1974
			BE	770037 A1		17-01-1972
			CA	962006 A1		04-02-1975
			CH	564067 A5		15-07-1975
			DE	2135468 A1		24-02-1972
			FR	2101733 A5		31-03-1972
			NL	7109790 A		18-01-1972
JP 10158555	A	16-06-1998	JP	3055673 B2		26-06-2000
GB 2364322	A	23-01-2002		KEINE		
US 5024698	A	18-06-1991	AT	157690 T		15-09-1997
			CA	2078862 A1		23-09-1991
			DE	69127540 D1		09-10-1997
			DE	69127540 T2		22-01-1998
			DK	524941 T3		14-04-1998
			EP	0524941 A1		03-02-1993
			ES	2107455 T3		01-12-1997
			FI	923865 A		28-08-1992
			JP	5505412 T		12-08-1993
			WO	9114744 A1		03-10-1991
US 4457783	A	03-07-1984	CA	1184704 A1		02-04-1985
			DE	3269679 D1		10-04-1986
			DK	481382 A , B,		01-05-1983
			EP	0079303 A2		18-05-1983
			JP	1728500 C		19-01-1993
			JP	4012306 B		04-03-1992
			JP	58084873 A		21-05-1983
JP 2000239594	A	05-09-2000		KEINE		
EP 1316588	A	04-06-2003	JP	2003165920 A		10-06-2003
			JP	2003165919 A		10-06-2003
			CA	2413341 A1		03-06-2003
			CN	1429864 A		16-07-2003
			EP	1316588 A2		04-06-2003
			US	2003140819 A1		31-07-2003
JP 45011026	B			KEINE		